

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
20 septembre 2001 (20.09.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 01/68355 A1**

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :  
**B29D 23/20, B29C 45/36, B65D 35/08**

(71) **Déposant** (pour tous les États désignés sauf US) : **CEP  
INDUSTRIE** [FR/FR]; ZI du Tiennon, F-63550 St. Remy  
sur Durolle (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR01/00800

(72) **Inventeur; et**  
(75) **Inventeur/Déposant** (pour US seulement) : **DAMBRI-  
COURT, Géry** [FR/FR]; La Verchère, F-63300 Escoutoux  
(FR).

(22) Date de dépôt international : 16 mars 2001 (16.03.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(74) **Mandataire** : **BENTZ, Jean-Paul**; Cabinet Madeuf, 56A  
rue du Faubourg St. Honoré, F-75008 Paris (FR).

(26) Langue de publication : français

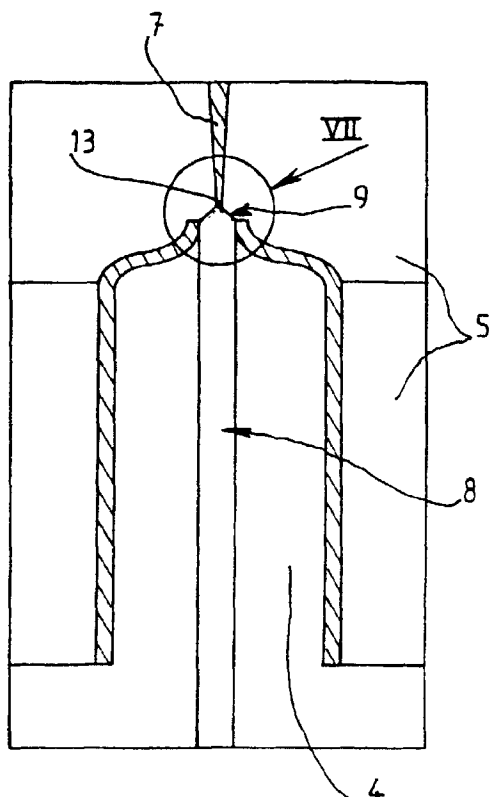
(30) Données relatives à la priorité :  
00/03469 17 mars 2000 (17.03.2000) FR

(81) **États désignés** (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,  
DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: FLEXIBLE TUBE, RESISTANT TO STRESS CRACKING AND IMPERMEABLE TO WATER VAPOUR

(54) Titre : TUBE SOUPLE, RESISTANT A LA FISSURATION SOUS CONTRAINTE ET IMPERMEABLE A LA VAPEUR  
D'EAU



(57) **Abstract**: The invention concerns a tube comprising a wall made of C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> linear ethylene-olefin copolymer or a mixture of C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> linear ethylene-olefin copolymer having a melt index ranging between 3 and 10 g/mn, and a density ranging between 0.880 g/cm<sup>3</sup> and 0.935 g/cm<sup>3</sup> inclusive. The skirt has a mid-height wall thickness ranging between 0.30 and 10 mm inclusive, and a length between 40 and 200 mm inclusive. Furthermore, the skirt and the dispensing head are made in a single injection moulding operation in an injection mould. The invention is useful for making tube-like packages.

(57) **Abrégé** : Le tube selon l'invention a une paroi en un copolymère d'éthylène-oléfine linéaire en C<sub>4</sub> à 10? ou en un mélange de copolymères d'éthylène-oléfine linéaire en C<sub>4</sub> à 10? ayant un indice de fluidité compris entre 3 et 10 g/10 mn, et une densité comprise entre 0,880 g/cm<sup>3</sup> et 0,935 g/cm<sup>3</sup> inclus. La jupe a une épaisseur de paroi à mi-hauteur comprise entre 0,30 et 1,00 mm inclus, et une longueur comprise entre 40 et 200 mm inclus. De plus, la jupe et la tête de distribution sont fabriquées en une seule opération d'injection dans un moule d'injection. L'invention trouve application dans la fabrication d'emballages du type tube.

WO 01/68355 A1



HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

**Publiée :**

- avec rapport de recherche internationale
- avec revendications modifiées

**(84) États désignés (régional) :** brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.*

« Tube souple, résistant à la fissuration sous contrainte et imperméable à la vapeur d'eau ».

5 L'invention a pour objet un emballage, en particulier un tube souple, résistant à la fissuration sous contrainte et imperméable à la vapeur d'eau.

Les corps pâteux, tels que les pâtes dentifrice, les produits pharmaceutiques, les produits de cosmétologie, les produits alimentaires, les produits d'hygiène, les dentifrices, les produits de nettoyage, les corps gras, les graisses, les mastics et les colles sont souvent proposés dans des  
10 emballages du type tube. Ces tubes sont constitués d'un corps tubulaire de section constante, de forme circulaire, ovale ou autre. Le corps tubulaire, formant ce que l'on appelle dans ce qui suit la "jupe", a une première extrémité fermée généralement par thermosoudage et une seconde extrémité opposée configurée de façon à constituer une tête de distribution des produits contenus  
15 dans la jupe. La tête de distribution est munie d'un obturateur vissé, encliqueté ou autre, de type capsule standard, capsule de service ou autre.

Pour extraire le produit du tube, le consommateur presse la paroi de la jupe, qui subit des déformations et des pliures, de plus en plus marquées, au fur et à mesure du vidage du tube.

20 La jupe du tube doit donc être réalisée en un matériau souple. Ce matériau doit également être soudable thermiquement. Il doit également présenter des caractéristiques de résistance à la fissuration sous contrainte et d'imperméabilité à la vapeur d'eau pour répondre aux cahiers des charges de compatibilité des produits destinés à être conditionnés dans le tube.

25 A l'heure actuelle, les tubes répondant à tous ces critères sont fabriqués le plus souvent par assemblage ou surmoulage de la tête de distribution réalisée par injection et de la jupe réalisée par extrusion. Un autre procédé, peu utilisé et coûteux, consiste à former la jupe par déplacement de l'empreinte consécutivement à l'injection de la tête, procédé dit d'injection soufflage.

30 EP 0 856 554-A décrit un conditionnement injecté à résistance améliorée au stress cracking comportant une paroi constituée d'un mélange thermoplastique comprenant un premier copolymère d'éthylène-oléfine en C<sub>4</sub> à C<sub>5</sub> et un second copolymère d'éthylène-oléfine en C<sub>6</sub> à C<sub>10</sub>. Il est précisé dans

ce document que le mélange de ces deux copolymères doit avoir un indice de fluidité (norme ISO 1133) élevé, de l'ordre de 10g/10 mn, pour être adapté au moulage par injection d'objets à paroi de faible épaisseur, d'où l'utilisation dans le mélange d'un copolymère d'éthylène-oléfine en  $C_4$  à  $C_5$  de MFI compris entre 10 et 20g/10 mn, qui est un matériau non résistant à la fissuration sous contrainte selon le cahier des charges généralement demandé. Par ailleurs, ce document est muet quant aux propriétés de souplesse du tube en fonction de l'épaisseur de la paroi et quant aux propriétés d'imperméabilité à la vapeur d'eau de la paroi.

Dans ce contexte, l'invention vise à fournir un tube réalisé par le procédé de l'injection simultanément souple, résistant à la fissuration sous contrainte et imperméable à l'eau, alors que ces caractéristiques sont incompatibles avec le procédé de l'injection selon l'art antérieur lorsqu'elles sont exigées simultanément.

A cet effet, l'invention propose un tube constitué d'une jupe et d'une tête de distribution caractérisé en ce que sa paroi est en un copolymère d'éthylène-oléfine linéaire en  $C_4$  à  $10$  ou en un mélange de copolymères d'éthylène-oléfine linéaire en  $C_4$  à  $10$  ayant un indice de fluidité (MFI) mesuré selon la norme ISO 1133 compris entre 3 et 10 g/10 mn inclus, de préférence compris entre 3,5 et 9g/10 mn inclus et une densité comprise entre 0,880 g/cm<sup>3</sup> et 0,935 g/cm<sup>3</sup> inclus, de préférence comprise entre 0,900 et 0,930 g/cm<sup>3</sup> inclus, en ce que la jupe a une épaisseur de paroi à mi-hauteur comprise entre 0,30 et 1,00 mm inclus, de préférence entre 0,35 et 0,95 mm inclus pour une longueur comprise entre 40 et 200 mm inclus, et en ce que la tête et la jupe sont fabriquées en une seule opération d'injection dans un moule, pour obtenir un tube souple, résistant à la fissuration sous contrainte et imperméable à la vapeur d'eau.

Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, le mélange de copolymères d'éthylène-oléfine linéaire en  $C_4$  à  $10$  est soit un mélange de copolymères d'éthylène-oléfine linéaire en  $C_4$  à  $5$  soit un mélange de copolymères d'éthylène-oléfine linéaire en  $C_6$  à  $10$

Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, le(s) copolymère(s) d'éthylène-oléfine linéaire en  $C_4$  à  $10$  est(sont) un(des) copolymère(s) d'éthylène-octène.

De préférence, le moule d'injection du tube comprend une empreinte 5 et un noyau 4 qui comprend une partie centrale 8 dont l'extrémité supérieure libre 9 comporte des canaux d'alimentation 10 et est en appui de centrage sur l'empreinte 5 pendant la phase d'injection du tube.

5 Dans un mode de réalisation préféré, ladite extrémité 9 est en forme de cône rentrant et les angles  $\alpha$  entre les canaux 10 et l'axe vertical de l'empreinte 5 sont inférieurs à 90°.

Dans un mode de réalisation avantageux les largeurs cumulées des canaux 10 à leurs zones de raccord A avec l'embout de la tête du tube  
10 représentent au moins 15%, de préférence plus de 25%, du périmètre de cet embout.

Plus avantageusement encore, les canaux 10 ont une largeur qui croît depuis le point d'injection 13 suivant une direction radiale centrifuge jusqu'à leurs points de raccord A avec l'embout de la tête du tube.

15 Le plus avantageusement, l'embout de la tête de distribution a une zone d'étranglement annulaire au delà de la zone de raccord A des canaux 10 avec l'embout de la tête du tube.

Dans l'hypothèse où l'on ne souhaite pas rapporter un embout sur le tube, mais réaliser simplement un tube d'une seule pièce, embout inclus, la  
20 partie centrale 8 du noyau du moule d'injection est mobile et la paroi supérieure 6 de l'embout de la tête du tube est injectée après recul de la partie mobile, d'une distance déterminée en fonction de l'épaisseur de paroi voulue.

Pour ce qui concerne les matériaux, on choisira un indice de fluidité du copolymère ou du mélange de copolymères d'éthylène-oléfine en  $C_4$  à 10  
25 compris entre 5 et 10 g/10 mn inclus, de préférence entre 5 et 9 g/10 mn inclus et une épaisseur de la paroi à mi-hauteur de la jupe située sur la courbe représentée en figure 2, en fonction de la longueur de la jupe à + ou - 0,05 mm près, pour obtenir un tube à souplesse améliorée.

On sélectionnera l'indice de fluidité du copolymère ou du mélange de  
30 copolymères d'éthylène-oléfine en  $C_4$  à 10 entre 3 et 6,5 g/10 mn inclus, de préférence entre 3,5 et 6,5 g/10 mn inclus, et une épaisseur de la paroi à mi-hauteur de la jupe sur la courbe représentée en figure 3, en fonction de la longueur de la jupe à + ou - 0,05 mm près, pour obtenir un tube à résistance à

la fissuration sous contrainte améliorée, en particulier en présence de produits tensio-actifs.

Dans ces cas, de préférence, la densité du copolymère ou du mélange de copolymères d'éthylène-oléfine linéaire en  $C_4$  à  $10$  est comprise entre 0,880 et 0,920 g/cm<sup>3</sup> inclus, de préférence comprise entre 0,900 et 0,920 g/cm<sup>3</sup> inclus, pour obtenir un tube à souplesse améliorée.

Cela est plus particulièrement approprié lorsque la jupe a une longueur supérieure ou égale à 75mm.

Encore plus préférablement, l'indice de fluidité du copolymère ou du mélange de copolymères d'éthylène-oléfine linéaire en  $C_4$  à  $10$  est compris entre 5 et 10 g/10 mn, de préférence compris entre 5 et 9 g/10 mn inclus et la densité du copolymère ou du mélange de copolymères d'éthylène-oléfine linéaire en  $C_4$  à  $10$  est comprise entre 0,900 et 0,920 g/cm<sup>3</sup> inclus.

Le plus avantageusement, la paroi du tube est en un copolymère d'éthylène-octène ayant un indice de fluidité compris entre 5 et 6 g/10 mn inclus et une densité égale à 0,919 g/cm<sup>3</sup>.

Selon un autre mode de réalisation, la densité du copolymère ou du mélange de copolymères d'éthylène-oléfine linéaire en  $C_4$  à  $10$  est comprise entre 0,925 et 0,935 g/cm<sup>3</sup> inclus pour une épaisseur de la paroi à mi-hauteur de la jupe voisine de 0,45 mm, entre 0,920 et 0,930 g/cm<sup>3</sup> inclus pour une épaisseur de la paroi à mi-hauteur de la jupe voisine de 0,60 mm, entre 0,915 et 0,925 g/cm<sup>3</sup> inclus pour une épaisseur de la paroi à mi-hauteur de la jupe voisine de 0,75 mm, pour obtenir un tube à imperméabilité à la vapeur d'eau renforcée.

Dans ce cas on préfère une paroi en un mélange de : a) 33% à 67% en poids, par rapport au poids total du mélange, d'un copolymère d'éthylène-oléfine linéaire en  $C_4$  à  $10$  ayant une densité comprise entre 0,900 et 0,920 g/cm<sup>3</sup> inclus, et 67% à 33% en poids par rapport au poids total du mélange, d'un copolymère d'éthylène-oléfine linéaire en  $C_4$  à  $10$  ayant une densité comprise entre 0,920 et 0,935 g/cm<sup>3</sup> inclus, pour obtenir un tube à imperméabilité à la vapeur d'eau renforcée et à souplesse optimisée en fonction de l'épaisseur de la paroi à mi-hauteur de la jupe.

De préférence, la paroi est en un mélange de : a) 33% à 67% en poids,

par rapport au poids total du mélange, d'un copolymère d'éthylène-octène ayant un indice de fluidité compris entre 3 et 6,5 g/10 mn inclus et une densité comprise entre 0,900 et 0,920 g/cm<sup>3</sup> inclus, et b) 67% à 33% en poids par rapport au poids total du mélange, d'un copolymère d'éthylène-octène ayant un indice de fluidité compris entre 3 et 6,5 g/10 mn et une densité comprise entre 0,920 et 0,935 g/cm<sup>3</sup> inclus, pour obtenir un tube à imperméabilité à la vapeur d'eau renforcée et souple optimisée en fonction de l'épaisseur de la paroi à mi-hauteur et de la longueur, de la jupe.

Plus préférablement, la paroi est en un mélange de : a) 33% à 67% en poids, par rapport au poids total du mélange, d'un copolymère d'éthylène-octène ayant un indice de fluidité compris entre 5 et 6 et une densité égale à 0,919g/cm<sup>3</sup>, et b) 67% à 33% en poids par rapport au poids total du mélange, d'un copolymère d'éthylène-octène ayant un indice de fluidité compris entre 3 et 4 g/10 mn et une densité égale à 0,935g/cm<sup>3</sup>.

Le plus préférablement, chaque copolymère d'éthylène-octène représente 50% en poids dudit mélange.

Dans toujours un autre mode de réalisation, le tube a une paroi en un mélange de : a) 33% à 67% en poids, par rapport au poids total du mélange, d'un copolymère d'éthylène-octène ayant un indice de fluidité compris entre 3 et 5 g/10 mn et une densité égale à 0,915g/cm<sup>3</sup>, et b) 67% à 33% en poids par rapport au poids total du mélange, d'un copolymère d'éthylène-octène ayant un indice de fluidité compris entre 3 et 4 g/10 mn et une densité égale à 0,935g/cm<sup>3</sup> pour optimiser la résistance à la fissuration sous contrainte et d'imperméabilité à l'eau au prix d'une moindre souplesse de la paroi du tube.

L'invention sera mieux comprise et d'autres buts et avantages de celle-ci apparaîtront plus clairement à la lecture de la description explicative qui suit et qui est faite en référence aux figures annexées dans lesquelles :

La figure 1 représente schématiquement les zones de sélection des indices de fluidité et des densités du copolymère ou du mélange de copolymères d'éthylène-oléfine linéaire en C<sub>4</sub> à 10 selon les propriétés particulières souhaitées du tube obtenu.

La figure 2 représente, sous forme de courbe, les épaisseurs de la paroi de la jupe à mi-hauteur de la jupe à choisir en fonction de la longueur voulue

de la jupe, lorsque la paroi du tube est en un copolymère ou mélange de copolymères d'éthylène-oléfine linéaire en  $C_4$  à  $10$  ayant compris entre 5 et 10 g/10 mn inclus, de préférence entre 5 et 9 g/10 mn inclus, pour obtenir un tube à souplesse améliorée.

5 La figure 3 représente, sous forme de courbe, les épaisseurs de la paroi de la jupe à mi-hauteur de la jupe à choisir en fonction de la longueur voulue de la jupe, lorsque la paroi du tube est en un copolymère ou mélange de copolymères d'éthylène-oléfine linéaire en  $C_4$  à  $10$  ayant compris entre 3 et 6,5 g/10 mn inclus, de préférence entre 3,5 et 6,5 g/10 mn inclus, pour obtenir  
10 un tube à résistance à la fissuration sous contrainte améliorée, en particulier en présence de produits tensio-actifs.

La figure 4 représente un moule de l'art antérieur utilisable pour l'injection du tube selon l'invention.

15 La figure 5 représente un moule de l'art antérieur utilisé de préférence pour l'injection du tube de l'invention.

La figure 6 représente schématiquement les nappes d'écoulement lors de l'injection du tube de l'invention avec le moule représenté en figure 5.

La figure 7 est une vue agrandie de la partie notée VII dans la figure 5.

20 La figure 8 représente schématiquement une vue en perspective de la tête du moule à utiliser le plus préférablement pour l'injection du tube de l'invention.

La figure 9 est une vue en coupe selon l'axe IX-IX de la figure 8.

La figure 10 est une vue de dessus de la partie supérieure 9 de la partie mobile du moule représenté en figure 7.

25 D'une manière générale, les tubes sont constitués d'une jupe, de section constante, de forme circulaire, ovale ou autre, fermée à une de ses extrémités par thermosoudage, après remplissage du tube avec le produit pâteux à conditionner. A l'autre extrémité, le tube est configuré de façon à constituer une tête de distribution du produit contenu dans la jupe.

30 La contenance du tube est sa caractéristique première. Dans le cas particulier d'un tube de section circulaire constante, la contenance est définie par la longueur et le diamètre de la jupe, c'est-à-dire par la longueur et le diamètre de la section circulaire de la jupe.



Les contenances usuellement proposées sur le marché sont comprises entre 2 et 500 ml. Les rapports des longueurs de jupe par rapport au diamètre des jupes habituellement constatés sur le marché sont compris entre 2,5 et 6, de préférence 4.

5 L'invention s'applique de préférence aux formats en vigueur sur le marché, et respecte donc un rapport de longueur de jupe par rapport au diamètre compris entre 2,5 et 6, de préférence 4.

Selon la contenance du tube, et selon le rapport longueur de jupe/diamètre du tube, la longueur de la jupe est donc comprise entre 40 et 200 mm.

10 La jupe du tube doit être simultanément résistante à la fissuration sous contrainte, imperméable à la vapeur d'eau et souple.

La fissuration sous contrainte ou "stress-cracking" est un phénomène d'attaque physico-chimique d'un produit tensio-actif sur un polymère. Ce phénomène se traduit par la formation de micro-fissures dans le polymère pouvant aller jusqu'à l'éclatement de la paroi. Le risque d'éclatement est  
15 particulièrement important au voisinage de l'extrémité thermosoudée.

Les produits contenus dans le tube sont plus ou moins chargés en produits tensio-actifs et peuvent donc provoquer la fissuration ou l'éclatement de l'enveloppe.

20 Afin de caractériser la résistance du matériau au stress-cracking, les tubes obtenus sont testés de la façon suivante :

Le tube est rempli d'une solution tensio-active à 0,3 %, par exemple, d'IGEPAL CO 630 ou de NONYLPHENOL ETHOXYLE dans de l'eau distillée, et soudé à une extrémité par pincement à chaud. Le tube est placé dans une  
25 étuve à 55°C pendant 24 heures. En sortie d'étuve, on applique une pression de 2 bars à 4,5 bars pendant 2 à 10 secondes, conformément au cahier des charges du donneur d'ordre. A la sortie de l'étuve, le tube ne doit présenter aucune fuite à la soudure, ni aucune fissure ou déchirure de la paroi.

Les produits contenus dans l'enveloppe souple sont également plus ou  
30 moins chargés en eau.

A l'heure actuelle, en particulier en cosmétologie, les produits conditionnés évoluent vers des émulsions à base aqueuse. Le conditionnement de ces produits doit donc répondre à des critères d'imperméabilité à la vapeur

d'eau de plus en plus sévères afin d'éviter une trop forte perte de poids par évaporation de l'eau à travers la paroi souple, et par voie de conséquence une modification du caractère "pateux" de la crème conditionnée dans le tube. Par ailleurs, la mesure de la perméabilité à l'eau est toujours effectuée en pourcentage de la perte de poids de la crème par évaporation, par rapport au poids initial de crème contenu dans le tube. Le ratio de perte de poids dépend donc simultanément de la porosité à l'eau de la paroi et du rapport entre la surface d'évaporation, c'est-à-dire la surface de la jupe, et le volume de crème contenu dans le tube.

Le test d'imperméabilité à l'eau consiste à placer les tubes, préalablement remplis du produit à tester et soudés, dans une étuve dont la température est comprise, selon les tests, entre 45° et 55°C, pendant une période de temps comprise, selon les tests, entre 2 semaines et 8 semaines.

Selon la nature de la crème, la dimension du tube, le volume de crème contenu dans le tube et l'exigence d'effet barrière du cahier des charges, la perte de poids doit être inférieure à 2%, 3%, 5% ou 8% dans l'hypothèse la moins contraignante.

A titre d'exemple, une perte de poids de 30% pour une quantité de crème de 5 grammes dans un tube de diamètre 19 représente une évaporation de 0,15 grammes d'eau. Ceci est donc un test extrêmement contraignant dans l'hypothèse d'une exposition du tube dans une étuve à 45°C pendant 8 semaines.

De façon générale la difficulté du test augmente avec la diminution de la taille du tube : plus la contenance du tube est faible, plus le ratio de surface d'évaporation constitué par la jupe par rapport au volume de crème contenu augmente.

Pour la même raison, la difficulté du test augmente lorsque le tube n'est que partiellement rempli, ce qui contribue également à augmenter le ratio de surface d'évaporation par rapport au volume de crème.

En résumé, l'évaporation étant proportionnelle à la surface de la jupe, la perte de poids est proportionnellement plus importante pour les tubes de petite contenance, de plus partiellement remplis.

Enfin, la jupe du tube doit être souple pour permettre l'évacuation des

produits du type pâteux contenus dans celui-ci, par simple pression de l'utilisateur sur la paroi.

La souplesse de la paroi est inversement proportionnelle à son épaisseur et à la densité du matériau thermoplastique.

5 Dans le procédé traditionnel de l'extrusion, le matériau est extrudé à travers la filière en régime thermodynamique stabilisé, la jupe tubulaire étant définitivement formée au sortir de la filière et avançant au rythme de sa formation au sortir de la filière. Cette technologie permet donc de mettre en œuvre des matériaux extrêmement visqueux, de MFI inférieur à 1 ou voisin de  
10 1 g/10 mn, très résistants à la fissuration sous contrainte, dans des épaisseurs de paroi faibles, par exemple comprises entre 0,30 et 0,50 mm, ce qui permet corrélativement d'utiliser des matériaux de densité élevée, par exemple voisine de 0,950 g/cm<sup>3</sup>, fortement barrières à la vapeur d'eau, tout en conservant une souplesse de paroi acceptable du fait de leur faible épaisseur.

15 Au contraire dans le procédé de l'injection, l'épaisseur de la paroi est une fonction de la longueur de la jupe. En effet, le matériau doit, en sortie du point d'injection du matériau, parcourir à l'intérieur du moule le chemin permettant d'assurer le remplissage du moule. Pendant cette phase de parcours à l'intérieur du moule refroidi, la matière change d'état (rhéologie à  
20 l'état fondu) et peut être dégradée par le dépassement de sa vitesse limite de cisaillement ou de sa température limite, si le matériau est trop visqueux, si la paroi est trop mince ou si la longueur d'acheminement dans le moule (longueur de la jupe) est trop longue.

Pour obtenir une résistance à la fissuration sous contrainte conforme  
25 aux cahiers des charges de la compatibilité il faut utiliser des matériaux visqueux (faible en indice de fluidité) et donc augmenter l'épaisseur de la paroi pour rendre le matériau injectable, ce qui contribue à rigidifier cette paroi.

Par ailleurs, la densité du copolymère est sans influence significative sur l'injectabilité mais a une influence déterminante sur la souplesse de la paroi. A  
30 titre d'exemple deux copolymères d'éthylène-octène de même grade (par exemple 6) forment une paroi rigide pour une densité de 0,950 g/cm<sup>3</sup> et très souple pour une densité de 0,900 g/cm<sup>3</sup>, si cette paroi a une épaisseur de 0,6 mm.

On comprend donc qu'il y a une contradiction entre le procédé de

l'injection qui exige soit la mise en œuvre de matériaux fluides ayant un MFI égal à 10 g/10 mn ou plus, non résistants, ou faiblement résistants à la fissuration sous contrainte, soit l'utilisation de parois épaisses, épaisseur qui induit une rigidité inacceptable du tube si l'on utilise un matériau suffisamment dense  
5 pour assurer l'imperméabilité à l'eau du tube.

A l'heure actuelle, on ne connaît pas de matériau et de procédé permettant l'injection de ce matériau pour former un tube, sauf à dégrader ce matériau de façon irrémédiable par dépassement de sa vitesse limite de cisaillement et/ou par dépassement de sa température limite pendant  
10 l'injection, si on impose que la paroi du tube soit simultanément souple, résistante à la fissuration sous contrainte et imperméable à l'eau pour une longueur de jupe comprise entre 40 et 200 mm.

L'invention a donc consisté à obtenir, par le procédé de l'injection, une paroi mince pour des longueurs de paroi de 40 à 200 mm et à formuler un  
15 matériau présentant simultanément de bonnes caractéristiques de souplesse, de résistance à la fissuration sous contrainte et d'imperméabilité à l'eau, l'épaisseur de paroi augmentant corrélativement à la longueur de la jupe, la paroi étant suffisamment épaisse pour autoriser l'injection de matériaux fortement visqueux garantissant la résistance à la fissuration sous contrainte,  
20 la densité des matériaux formulés garantissant l'imperméabilité à la vapeur d'eau de la paroi, la paroi conservant une souplesse acceptable compte-tenu de son épaisseur et de la densité du matériau formulé, le matériau étant injecté sans dégradation irrémédiable par dépassement de la vitesse limite de cisaillement ou dépassement de sa température limite lors de l'injection.

Contrairement aux préjugés de l'art antérieur, on a trouvé qu'un  
25 copolymère d'éthylène-oléfine linéaire en C<sub>4</sub> à C<sub>10</sub> ou un mélange de copolymères d'éthylène-oléfine en C<sub>4</sub> à C<sub>10</sub> ayant un indice de fluidité (MFI) mesuré selon la norme ISO 1133 compris entre 3 et 10 g/10 mn, de préférence compris entre 3,5 et 9 g/10 mn et une densité comprise entre 0,880 et 0,935  
30 g/cm<sup>3</sup>, c'est-à-dire lorsque le copolymère ou le mélange de copolymères a un indice de fluidité et une densité compris dans la zone blanche notée [a, b, c, d] en figure 1, peut être injecté sans destruction par dépassement de la vitesse limite de cisaillement et/ou dépassement de la température limite, pour former

un tube dont la jupe a une épaisseur de paroi comprise entre 0,30 et 1,0 mm, de préférence comprise entre 0,35 et 0,95 mm, avec une longueur de jupe comprise entre 40 et 200 mm.

En effet, et comme illustré en figure 1, lorsque le MFI du copolymère ou du mélange de copolymères d'éthylène-oléfine linéaire en C<sub>4</sub> à C<sub>10</sub> est inférieur à 3, le matériau n'est plus injectable en raison du dépassement de la vitesse limite de cisaillement dans le parcours d'écoulement (rapport longueur/épaisseur) de la jupe imposé pour préserver la souplesse du tube. De la même façon, lorsque le MFI du copolymère ou du mélange de copolymères d'éthylène-oléfine linéaire en C<sub>4</sub> à C<sub>10</sub> est supérieur à 10, le tube obtenu n'a pas une résistance à la fissuration sous contrainte acceptable.

De la même façon, lorsque le copolymère ou le mélange de copolymères d'éthylène-oléfine linéaire en C<sub>4</sub> à C<sub>10</sub> a une densité inférieure à 0,880 g/cm<sup>3</sup>, le tube obtenu a une perméabilité à la vapeur d'eau excessive. Et si le copolymère ou le mélange de copolymères d'éthylène-oléfine linéaire en C<sub>4</sub> à C<sub>10</sub> a une densité supérieure à 0,935 g/cm<sup>3</sup>, la rigidité du tube obtenu devient excessive, pour une épaisseur de poids comprise entre 0,30 et 1,00 mm, de préférence comprise entre 0,35 et 0,95 mm imposée pour rendre le matériau injectable.

Autrement dit, pour obtenir un tube pouvant être fabriqué par le procédé de l'injection, en une seule opération d'injection et présentant une perméabilité à la vapeur d'eau et une résistance à la fissuration sous contrainte, conformes aux cahiers des charges précédemment définis, une souplesse permettant l'évacuation du produit par simple pression de l'utilisateur et une soudabilité par les moyens dits "air chaud" ou "pince chauffante" actuellement utilisés, le tube doit être constitué d'un copolymère d'éthylène-oléfine linéaire en C<sub>4</sub> à C<sub>10</sub> ou d'un mélange de copolymères d'éthylène-oléfine linéaire en C<sub>4</sub> à C<sub>10</sub>, ayant un indice de fluidité compris entre 3 et 10 g/10 mn inclus et une densité comprise entre 0,880 et 0,935 g/cm<sup>3</sup>. De préférence, le copolymère d'éthylène-oléfine linéaire en C<sub>4</sub> à C<sub>10</sub> ou le mélange de copolymères d'éthylène-oléfine linéaire en C<sub>4</sub> à C<sub>10</sub> a un indice de fluidité compris entre 3,5 et 9 g/10 mn inclus et une densité comprise entre 0,900 et 0,930 inclus.

Lorsqu'on utilise un mélange de copolymères, il est préférable d'utiliser

soit un mélange de copolymères d'éthylène-oléfine linéaire en C<sub>4</sub> à C<sub>5</sub>, soit un mélange de copolymères d'éthylène-oléfine linéaire en C<sub>6</sub> à C<sub>10</sub>. En effet, on évite ainsi des mélanges hétérogènes du point de vue de la structure moléculaire qui peuvent donner des tubes injectés non homogènes du point de vue de la composition chimique et donc non conformes aux caractéristiques  
5 désirées du mélange.

A cet égard, on choisira préféablement des mélanges de copolymères d'éthylène-oléfine linéaire ayant le même nombre de carbone dans l'oléfine, lorsque le matériau est composé d'un mélange de deux copolymères.

10 Le plus préféablement, pour un indice de fluidité défini, on choisira un copolymère ou un mélange de copolymères dont la molécule dispose d'un nombre de carbone élevé, ce qui contribue à améliorer la résistance à la fissuration sous contrainte.

De plus, en sélectionnant l'indice de fluidité du matériau, sa densité, et également l'épaisseur de la paroi, on peut fabriquer des tubes ayant des propriétés particulières telles qu'une souplesse plus élevée, une  
15 imperméabilité à la vapeur d'eau particulièrement élevée, une résistance à la fissuration sous contrainte améliorée, en fonction de la nature de la crème, de la dimension du tube, de son taux de remplissage et du cahier des charges de la compatibilité.

20 Bien entendu, l'épaisseur de la paroi est à moduler en fonction de la longueur de la jupe car le tube est à fabriquer par le procédé de l'injection, en une seule opération.

L'épaisseur de la paroi à laquelle on se réfère ici est l'épaisseur moyenne de la paroi tout au long de la longueur de la jupe de cette paroi. Par convention, cette épaisseur moyenne est mesurée à mi-hauteur de la jupe du tube obtenu.

25 Ainsi, dans le but d'optimiser la souplesse de la paroi, en diminuant son épaisseur, on formule un copolymère d'éthylène-oléfine linéaire en C<sub>4</sub> à C<sub>10</sub> ou un mélange de copolymères d'éthylène-oléfine linéaire en C<sub>4</sub> à C<sub>10</sub> ayant un indice de fluidité compris entre 5 et 10 g/10 mn inclus, de préférence entre 5 et 9 g/10 mn inclus.

L'épaisseur minimale de la paroi étant déterminée par la longueur de la

jupe du tube et l'indice de fluidité du matériau utilisé, on a trouvé qu'avec le copolymère ou le mélange de copolymères d'éthylène-oléfine linéaire en C<sub>4</sub> à C<sub>10</sub>, ayant un indice de fluidité compris entre 5 et 10 g/10 mn inclus, de préférence compris entre 5 et 9 g/10 mn inclus, c'est-à-dire ayant un indice de fluidité relativement élevé, l'épaisseur moyenne de la paroi de la jupe doit être choisie sur la courbe représentée en figure 2, en fonction de la longueur de jupe voulue. Ainsi, l'épaisseur moyenne de la jupe tant vers une limite inférieure voisine de :

- 0,45 mm pour une longueur de jupe voisine de 60 mm ;
- 0,60 mm pour une longueur de jupe voisine de 90 mm ;
- 0,75 mm pour une longueur de jupe voisine de 120 mm ;
- 0,85 mm pour une longueur de jupe voisine de 150 mm ; et
- 0,95 mm pour une longueur de jupe voisine de 200 mm.

Ce choix est particulièrement pertinent pour les tubes de grande dimension ou pour les matériaux de densité élevée, car il permet de minimiser la rigidité imposée, soit par l'épaisseur induite par le parcours d'écoulement, soit par la densité du matériau.

En revanche, dans l'hypothèse où l'on veut conditionner des crèmes contenant des agents fortement tensio-actifs ou dans l'hypothèse de tubes de faible contenance induisant des ratios élevés de perte de poids, on formulera de préférence un copolymère ou un mélange de copolymères d'éthylène-oléfine linéaire en C<sub>4</sub> à C<sub>10</sub> ayant un indice de fluidité compris entre 3 et 6,5 g/10 mn inclus, de préférence entre 3,5 et 6,5 g/10 mn inclus, ce qui oblige à augmenter l'épaisseur de la paroi. Dans ce cas, l'épaisseur moyenne de la paroi de la jupe doit être choisie sur la courbe représentée en figure 3, en fonction de la longueur de jupe voulue, pour optimiser la souplesse du tube. Ainsi, l'épaisseur moyenne de la jupe tendra vers une limite inférieure voisine de :

- 0,55 mm pour une longueur de jupe de 60 mm ;
- 0,70 mm pour une longueur de jupe de 90 mm ;
- 0,83 mm pour une longueur de jupe de 120 mm ;
- 0,90 mm pour une longueur de jupe de 150 mm ; et
- 1,00 pour une longueur de jupe de 200 mm.

Les valeurs d'épaisseur de paroi à mi-hauteur de la jupe sont données aussi bien dans les figures 2 et 3 que dans ce qui précède à  $\pm 0.05$  mm près.

Dans le but de disposer de tubes très souples, lorsque les contraintes d'imperméabilité sont faibles ou lorsque le ratio de surface d'évaporation par rapport au volume est favorable, par exemple pour les tubes dont la longueur de jupe est supérieure ou égale à 75 mm, on formulera un copolymère ou un mélange de copolymères d'éthylène-oléfine en  $C_4$  à  $C_{10}$  dont la densité sera comprise entre 0,880 et 0,920 g/cm<sup>3</sup>, de préférence comprise entre 0,900 et 0,920 g/cm<sup>3</sup> inclus.

Le tube sera encore plus souple s'il est injecté en un copolymère ou un mélange de copolymères d'éthylène-oléfine linéaire en  $C_4$  à  $C_{10}$  dont le MFI est compris entre 5 et 10 g/10 mn inclus, de préférence compris entre 5 et 9 g/10 mn inclus et dont la densité est comprise entre 0,900 et 0,920 g/cm<sup>3</sup> inclus, ce qui permet de choisir l'épaisseur de paroi minimale pour une longueur de jupe donnée.

Un exemple pratique particulièrement préféré de cette solution est un copolymère d'éthylène-octène ayant un indice de fluidité compris entre 5 et 6 inclus et une densité égale à 0,919 g/cm<sup>3</sup>, par exemple le DOWLEX 2035E.

A l'inverse, lorsque l'on veut optimiser la propriété d'imperméabilité à l'eau du tube produit, tout en conservant une souplesse acceptable, on choisira un copolymère ou un mélange de copolymères d'éthylène-oléfine linéaire en  $C_4$  à  $C_{10}$  ayant une densité comprise entre 0,925 et 0,935 g/cm<sup>3</sup> inclus pour une épaisseur moyenne de paroi de la jupe voisine de 0,45 mm, comprise entre 0,920 et 0,930 g/cm<sup>3</sup> inclus pour une épaisseur moyenne de paroi de la jupe voisine de 0,60 mm, ou comprise entre 0,915 et 0,925 g/cm<sup>3</sup> inclus pour une épaisseur moyenne de paroi voisine de 0,75 mm.

Il convient en effet de diminuer la densité du matériau utilisé lorsqu'on augmente l'épaisseur de la paroi, si l'on souhaite conserver une souplesse constante de la paroi quelle que soit son épaisseur.

L'épaisseur de paroi étant corrélative à sa longueur, la perméabilité accrue d'une paroi de grande longueur réalisée dans un matériau de plus faible densité est compensée par l'amélioration du ratio de surface d'évaporation par rapport au volume de crème contenu résultant de



l'augmentation de la taille du tube, et par l'épaississement de la paroi.

On obtient donc par ce moyen une souplesse de paroi constante et optimisée, le ratio de perte de poids de la crème contenue dans le tube étant également stabilisé, quelle que soit la dimension du tube.

5 L'application de l'invention est particulièrement pertinente pour les tubes fortement barrière à l'eau et donc à souplesse réduite.

Les caractéristiques d'indice de fluidité et de densité recherchées peuvent ne pas être obtenues en utilisant un copolymère d'éthylène-oléfine linéaire en C<sub>4</sub> à C<sub>10</sub> seul. Dans ce cas, on utilisera un mélange de copolymères  
10 d'éthylène-oléfine linéaire en C<sub>4</sub> à C<sub>10</sub> permettant d'obtenir les indices de fluidité et les densités optimaux en fonction des caractéristiques recherchées et de la dimension du tube.

Par exemple pour obtenir un tube à imperméabilité renforcée à la vapeur d'eau et à souplesse optimisée en fonction de la longueur et de l'épaisseur  
15 moyenne de la paroi de la jupe, on utilisera un mélange de 33% à 67% en poids, par rapport au poids total du mélange, d'un copolymère d'éthylène-oléfine linéaire en C<sub>4</sub> à C<sub>10</sub> de densité comprise entre 0,900 et 0,920 g/cm<sup>3</sup> inclus et de 67% à 33% en poids par rapport au poids total du mélange, d'un copolymère d'éthylène-oléfine linéaire en C<sub>4</sub> à C<sub>10</sub> de densité comprise entre  
20 0,920 et 0,935 g/cm<sup>3</sup> inclus. La modulation de la composition du mélange permettant de moduler la densité et donc de stabiliser la souplesse de la paroi en fonction de son épaisseur, c'est-à-dire indirectement de la longueur de la jupe, la porosité accrue de la paroi étant compensée par l'amélioration du ratio de la surface d'évaporation par rapport au poids de crème contenue, comme  
25 précédemment exposé.

Plus précisément, pour obtenir un tube ayant simultanément une très bonne résistance à la fissuration sous contrainte et un très bon effet barrière à la vapeur d'eau, la souplesse étant optimisée en fonction de la longueur et de l'épaisseur moyenne de la paroi de la jupe, on utilisera de préférence un  
30 mélange de 33 % à 67 % en poids par rapport au poids total du mélange d'un copolymère d'éthylène-octène ayant un indice de fluidité compris entre 3 et 6,5 g/10 mn inclus et une densité comprise entre 0,900 et 0,920 g/cm<sup>3</sup> inclus et de 67 % à 33 % en poids, par rapport au poids total du mélange, d'un

copolymère d'éthylène-octène ayant un indice de fluidité compris entre 3 et 6,5 g/10 mn et une densité comprise entre 0,920 et 0,935 g/cm<sup>3</sup> inclus, la modulation de la composition du mélange permettant de la même façon de stabiliser la souplesse en fonction de la paroi.

5           A titre d'exemple, l'effet recherché sera atteint en utilisant un mélange de 33% à 67% en poids par rapport au poids total de Dowlex 2035E d'indice de fluidité compris entre 5 et 6 g/10 mn et de densité égale à 0,919 g/cm<sup>3</sup> et de 67% à 33% en poids par rapport au poids total de Dowlex NG 2429, d'indice de fluidité compris entre 3 et 4 g/10 mn et de densité égale à 0,935 g/cm<sup>3</sup>.

10           Plus précisément, un mélange à 50 % en poids du premier copolymère et 50 % en poids du second copolymère est plus préféré car ce mélange garantit la maîtrise du dosage à chaque injection et un équilibre optimisé entre la perte de poids et la souplesse pour les tubes de petite taille. Ainsi, un mélange préféré selon l'invention pour obtenir un tube ayant une bonne  
15           résistance à la fissuration sous contrainte et une très bonne imperméabilité à la vapeur d'eau avec une souplesse acceptable comprendra un mélange à 50 % en poids de chacun des copolymères d'éthylène-octène cités ci-dessus.

          Pour assurer le conditionnement de produits très fortement tensio-actifs, on diminue l'indice de fluidité du matériau dans une limite supérieure ou égale  
20           à 3, de préférence 3,5. Il est alors préférable d'utiliser des matériaux constitués d'un mélange de 33 % à 67 % en poids, par rapport au poids total du mélange, d'un copolymère d'éthylène-oléfine linéaire en C<sub>4</sub> à C<sub>10</sub> ayant un indice de fluidité compris entre 3 et 4 g/10 mn et une densité égale à 0,935 g/cm<sup>3</sup> et de 67 % à 33 % en poids par rapport au poids total du mélange, d'un copolymère  
25           d'éthylène-oléfine linéaire en C<sub>4</sub> à C<sub>10</sub> ayant un indice de fluidité compris entre 5 et 6 g/10 mn une densité égale à 0,915 g/cm<sup>3</sup>. Ici également, de préférence, on utilisera des copolymères d'éthylène-octène. En contrepartie de l'effet obtenu, la souplesse de la paroi est atténuée proportionnellement à l'augmentation de son épaisseur.

30           Le tableau 1 ci-après présente des exemples de mise en oeuvre de l'invention. Ces exemples sont destinés à illustrer l'invention et non à la limiter. En particulier, dans ces exemples, tous les copolymères sont des copolymères d'éthylène-octène ou des copolymères d'Éthylène Butène ou hexène.

Cependant, des essais ont été effectués avec des copolymères d'éthylène-oléfine linéaire en C<sub>4</sub> à C<sub>10</sub> pour donner des résultats similaires, les propriétés de souplesse, de résistance à la fissuration sous contrainte et de barrière à la vapeur d'eau étant modulées de la même façon en fonction de l'indice de fluidité et de la densité du matériau, ainsi que de l'épaisseur de la paroi.

Les caractéristiques et proportions des copolymères utilisés sont reportées au Tableau 1 ci-après et également en figure 1.

No exempl	Caractéristiques du copolymère utilisé						Caractéristiques du tube obtenu	
	Copoly- mère utilisé	Nbre de C de l'oléfine (type)	% en poids	Densité	MFI g/10 mn	Densité mélange g/cm <sup>3</sup>	Résultat obtenu	Usage
M1	Dowlex NG 2429	8	100	0,935	3 à 4	0,935	- très bonne résistance à la fissuration sous contrainte - très bonne imperméabilité à l'eau - rigidité à la limite de l'acceptabilité	- tubes à effet barrière et imperméabilité améliorée - de préférence tubes de petite taille - confort d'utilisation médiocre
M2	Dowlex NG2429 Dowlex 2035E	8 8	67 33	0,935 0,919	3 à 4 5 à 6	0,930	- très bonne résistance à la fissuration sous contrainte - bonne imperméabilité à l'eau - souplesse médiocre	- tubes à effet barrière amélioré, imperméabilité améliorée - de préférence tubes de petite taille
M3	Dowlex NG2429 Dowlex 2035E	8 8	50 50	0,935 0,919	3 à 4 5 à 6	0,927	- bonne résistance à la fissuration sous contrainte - bonne imperméabilité à l'eau - souplesse moyenne	- tubes à effet barrière amélioré, imperméabilité améliorée et bon confort d'utilisation - de préférence tubes de petite taille
M4	Dowlex NG2429 Dowlex 2035E	8 8	33 67	0,935 0,919	3 à 4 5 à 6	0,924	- bonne résistance à la fissuration sous contrainte - bonne imperméabilité à l'eau - bonne souplesse	- tubes à effet barrière amélioré et imperméabilité moyenne - confort d'utilisation amélioré - de préférence tubes de longueur moyenne

M5	Dowlex NG2429 Stamilex 0,9-0,46	8 8	50 50	0,935 0,915	3 à 4 3,5-4,5	9,925	<ul style="list-style-type: none"> <li>- bonne résistance à la fissuration sous contrainte</li> <li>- bonne imperméabilité à l'eau</li> <li>- bonne souplesse</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- tubes à effet barrière amélioré et imperméabilité moyenne</li> <li>- confort d'utilisation amélioré</li> <li>- de préférence tubes de longueur moyenne</li> </ul>
M6	Dowlex 2035 <sup>E</sup>	8	100	0,919	5 à 6	0,919	<ul style="list-style-type: none"> <li>- bonne résistance à la fissuration sous contrainte</li> <li>- imperméabilité à l'eau moyenne</li> <li>- très bonne souplesse</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- tubes à souplesse améliorée</li> <li>- applicable à toutes les tailles y compris les tubes de grande longueur</li> </ul>
M7	Exact 2M077 Dowlex 2035 E	8 8	33 67	0,902 0,919	9 à 10 5 à 6	0,913	<ul style="list-style-type: none"> <li>- résistance à la fissuration moyenne</li> <li>- imperméabilité à l'eau moyenne</li> <li>- très grande souplesse</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- pour un très grand confort d'utilisation</li> <li>- tubes de grande contenance</li> <li>- tubes pour conditionner des crèmes faiblement tensio-actives et à perte de poids limitée, ou de durée d'usage limitée</li> <li>- tubes de grande contenance</li> </ul>
M8	Luflexen 18T-FA	4	100	0,918	3 à 4	0,918	<ul style="list-style-type: none"> <li>- bonne résistance à la fissuration sous contrainte</li> <li>- imperméabilité à l'eau moyenne</li> <li>- très bonne souplesse</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- tubes à souplesse améliorée</li> <li>- applicable à toutes les tailles y compris les tubes de grande longueur</li> </ul>
M9	BP LL6130	6	100	0,918	3 à 4	0,918	<ul style="list-style-type: none"> <li>- bonne résistance à la fissuration sous contrainte</li> <li>- imperméabilité à l'eau moyenne</li> <li>- très bonne souplesse</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- tubes à souplesse améliorée</li> <li>- applicable à toutes les tailles y compris les tubes de grande longueur</li> </ul>

Ainsi, comme on le voit de ce qui précède, on a maintenant trouvé un matériau qui permet de fabriquer des tubes ayant une souplesse, une imperméabilité à la vapeur d'eau, une résistance à la fissuration sous contrainte, parfaitement adaptées en faisant varier différents paramètres tels que l'indice de fluidité du matériau utilisé et sa densité, l'épaisseur de la paroi devant de plus varier selon la longueur du tube. Les matériaux utilisés dans l'extrusion ne sont pas injectables en raison d'un indice de fluidité trop faible, pour les longueurs de jupe imposées par le volume du tube et dans les épaisseurs de paroi retenues dans ce procédé pour obtenir simultanément la souplesse de paroi et l'imperméabilité à la vapeur d'eau demandées.

A l'inverse, les matériaux de l'invention sont injectables, la tête et la jupe étant injectées en une seule opération, en mettant en oeuvre des conditions de pression d'injection extrêmes permettant d'injecter des matériaux à forte viscosité dans des parois minces. Les pressions d'injection habituelles sont de l'ordre de 450 à 600 bars. Or, pour les matériaux à forte viscosité utilisés dans l'invention, les pressions d'injection utilisées sont de l'ordre de 1250 à 2500 bars selon la longueur de la jupe, l'épaisseur de la jupe et la viscosité du matériau injecté.

Dans l'art antérieur, le tube est injecté dans un moule tel que représenté en figure 4 et composé d'un noyau noté 4 dans la figure 4, d'une empreinte notée 5 dans la figure 4 et d'un reçu de buse noté 6 dans la figure 4 dans lequel s'inscrit la buse d'injection notée 7 en figure 4 c'est-à-dire le canal par lequel le matériau plastique en fusion est conduit dans la cavité définie par le reçu de buse, l'empreinte et le noyau. Sous l'effet de la pression d'injection très élevée nécessaire pour injecter le matériau dans les épaisseurs de paroi requises pour la souplesse de tube, le noyau a tendance à fléchir vers l'empreinte. Il en résulte une paroi d'épaisseur variable et donc de souplesse variable. De façon beaucoup plus grave, le décentrage du noyau génère des flots préférentiels de matière lors de l'injection de la jupe, flots préférentiels qui se rejoignent en "lignes de soudure", ces "lignes de soudure" formant des zones de non résistance à la fissuration sous contrainte.

Il est donc très important que la paroi du tube soit d'épaisseur constante, sans renfort de toute matière, y compris longitudinal, pour préserver à la fois le

confort d'utilisation ainsi que la résistance au stress cracking.

Un premier moule d'injection pour obtenir ce résultat est celui du type représenté en figure 5. Comme on le voit en figure 5, ce moule comporte une partie centrale notée 8. La partie centrale 8 du noyau 4 a une extrémité libre notée 9 en figure 5 qui est en appui de centrage sur le reçu de buse 6.

Pour procéder à l'injection du matériau depuis le point d'injection central 13 jusqu'à la tête du tube, on crée des canaux d'alimentation radiaux dans l'extrémité libre 9 du noyau central 8. Les canaux d'alimentation notés 10 sont plus clairement visibles en figure 7, qui est une vue agrandie de la partie notée VII en figure 5.

Cependant, la mise en œuvre de cette technique présente l'inconvénient de créer autant de points d'alimentation de la jupe que de canaux d'alimentation entre le point d'injection et la tête du tube. En effet, comme représenté en figure 6, à partir des trois canaux 10 on crée trois flots d'alimentation indépendants de la jupe, qui génèrent la création de trois nappes notées 11 en figure 6 de matière indépendantes sur la jupe, reliées par trois lignes de soudure notées 12 en figure 6.

Ces lignes de soudure présentent le grave inconvénient de créer des zones de non résistance à la fissuration sous contrainte de la jupe. De plus, ces lignes de soudure peuvent éventuellement faire apparaître des facettes sur la jupe qui modifient la forme originale du tube, dégradent son aspect et dans certains cas peuvent induire des défauts lors de la pose du décor ( sérigraphie, étiquette, marquage à chaud), et donc dégrader l'aspect de ce décor.

Pour pallier ces inconvénients, l'invention propose également un procédé qui permet d'atténuer considérablement les lignes de soudure tout en conservant l'appui indispensable du noyau sur le reçu de buse.

Ce procédé et ce moule seront maintenant décrits en référence aux figures 8 et 9. Comme représenté en figures 8 et 9, ce procédé consiste à placer le point d'injection noté 13 dans un plan situé en dessous de la partie supérieure de la tête du tube au point de raccord A entre les canaux d'alimentation 10 et la tête du tube.

En plaçant le point d'injection 13 dans un plan situé en dessous de la partie au sommet de la tête du tube au point de raccord A entre les canaux

d'alimentation 10 et la tête du tube, le flot de matériau injecté parcourt un chemin caractérisé par un angle, noté  $\alpha$  en figure 9, inférieur à 90°.

Le matériau injecté vient donc percuter le flanc (vertical sur la figure 9) de la partie supérieure de la tête du tube, qui constitue un anneau circulaire continu, ce qui favorise à partir du point de raccord A un parcours  
5 d'écoulement circulaire, représenté par les flèches 15 en figure 8 et en figure 10, ce qui permet la reconstitution d'un flot annulaire de la matière injectée et atténue considérablement la création des lignes de soudure sur la jupe. Ainsi, un moule pour mettre en œuvre le procédé de l'invention comprendra une  
10 empreinte 5, un noyau fixe 4 comprenant une partie centrale 8 dont la partie supérieure libre 9 est en forme de cône rentrant par rapport au noyau.

Afin de faciliter la reconstitution d'un flot de matière circulaire à partir des points de raccord entre les canaux radiaux d'injection et la partie supérieure de la tête du tube, on a intérêt à constituer une ligne de raccord  
15 aussi large que possible entre chaque canal radial d'injection et la partie supérieure de la tête du tube conformément à la figure 10.

Une solution avantageuse consiste à prévoir des largeurs de raccordement cumulées des canaux d'alimentation au point de raccord A avec la paroi supérieure de la tête du tube représentant au moins 15% du périmètre  
20 de la partie supérieure de la tête du tube.

Une autre solution améliorant encore l'alimentation annulaire, mais réduisant la surface d'appui du noyau sur le reçu de buse consiste à porter les largeurs cumulées de raccordement des canaux d'alimentation au point de  
25 raccord avec la tête du tube à plus de 25% du périmètre de la partie supérieure de la tête.

Afin de conserver une surface maximum d'appui du noyau sur le reçu de buse tout en maximisant les largeurs cumulées de raccordement A des canaux radiaux d'alimentation 10 avec la tête du tube il est avantageux de donner aux canaux radiaux une largeur croissante, depuis le point d'injection 13 jusqu'au  
30 point de raccord A avec la tête du tube, comme montré en figure 10.

Par ailleurs, toujours afin de favoriser la reconstitution d'un flux annulaire de matière, il est avantageux de prévoir une zone d'étranglement annulaire Z constituée sur le flanc vertical de l'embout, à l'entrée de la partie



supérieure de la tête du tube, après la zone de raccord avec les canaux radiaux d'alimentation.

La zone d'étranglement annulaire constituée à l'entrée de la partie supérieure de la tête du tube après le point de raccord A du canal radial et de la paroi du tube renforce l'effet de diffusion annulaire du flot de matière dessiné sur la figure 10.

Dans la mesure où l'étranglement ne joue aucun rôle dans le centrage du noyau sur l'empreinte, où il faut affecter toute la surface très petite de l'extrémité de l'embout au courant d'alimentation ainsi qu'aux zones d'appui du noyau sur le moule, et où enfin il faut éviter toute perte de charge avant la constitution du flot annulaire sur le flanc vertical de l'embout, il est très important de ne pas disposer la zone d'étranglement sur le dessus, c'est-à-dire sur la cuvette elle-même.

De plus, pour éviter toute déchirure manuelle, mécanique ou par stress cracking, et pour éviter toute perte de charge, la zone d'étranglement doit être suffisamment épaisse, d'une épaisseur au minimum supérieure à l'épaisseur de paroi de la jupe du tube.

Enfin, le noyau central 8 peut être rendu mobile dans le noyau 4. Cette disposition est avantageusement retenue lorsque l'on ne souhaite pas rapporter un embout "réducteur" sur le tube, lequel réducteur est alors constitué de la paroi sommitale de la tête du tube. Cette paroi est injectée consécutivement à l'injection de la jupe et sans interruption, après recul du noyau central proportionnellement à l'épaisseur de paroi voulue du réducteur. On dispose après cette opération d'un tube monobloc injecté en une seule opération, le réducteur étant réalisé en forme de cuvette, la partie supérieure libre 9 de la partie centrale 8 du noyau étant dessinée en forme de cône rentrant, la cuvette disposant d'une surface externe parfaitement lisse jusqu'au rebord du flanc vertical de l'embout, l'empreinte étant dessinée sans aspérité radiale, ni aspérité circulaire, et les canaux d'alimentation étant dessinés en creux dans la partie mobile du noyau selon la figure 7.

La cuvette bouchant hermétiquement le tube, le trou d'ouverture est obtenu par perforation a posteriori, le diamètre du trou étant modulé à la dimension souhaitée, compte tenu de la crème contenue dans le tube.

5 Bien entendu, bien que l'invention ait été décrite pour l'injection des matériaux particuliers décrits ici par le procédé et avec le moule d'injection décrits ici, il apparaîtra clairement à l'homme de l'art que le tube souple obtenu par injection d'un copolymère d'éthylène-oléfine linéaire en C<sub>4</sub> à C<sub>10</sub> pourra être obtenu par d'autres procédés et restera dans le cadre de l'invention telle que définie dans les revendications. De la même façon, le procédé et le moule d'injection décrits ici pourront être utilisés pour injecter d'autres matériaux visqueux que ceux décrits ici.

10 Ainsi, l'invention n'est nullement limitée aux modes de réalisation décrits et illustrés dans la description qui précède et couvre tous les modes de réalisation tombant dans l'étendue de l'invention telle que définie dans les revendications annexées.

## REVENDEICATIONS

1. Tube constitué d'une jupe et d'une tête de distribution caractérisé en ce que :

- sa paroi est en un copolymère d'éthylène-oléfine linéaire en  $C_4$  à  $10$  ou en un mélange de copolymères d'éthylène-oléfine linéaire en  $C_4$  à  $10$  ayant un indice de fluidité (MFI) mesuré selon la norme ISO 1133 compris entre 3 et 10 g/10 mn, de préférence compris entre 3,5 et 9 g/10 mn inclus et une densité comprise entre 0,880 g/cm<sup>3</sup> et 0,935 g/cm<sup>3</sup> inclus, de préférence comprise entre 0,900 et 0,930 g/cm<sup>3</sup> inclus,
  - en ce que la jupe a une épaisseur de paroi à mi-hauteur comprise entre 0,30 et 1,00 mm inclus, de préférence entre 0,35 et 0,95 mm inclus et une longueur comprise entre 40 et 200 mm inclus,
- et en ce que
- la jupe et la tête de distribution sont fabriquées en une seule opération d'injection dans un moule d'injection,
- pour obtenir un tube souple, résistant à la fissuration sous contrainte et imperméable à la vapeur d'eau.

2. Tube selon la revendication 1, caractérisé en ce que le mélange de copolymères d'éthylène-oléfine linéaire en  $C_4$  à  $10$  est soit un mélange de copolymères d'éthylène-oléfine linéaire en  $C_4$  à  $5$  soit un mélange de copolymères d'éthylène-oléfine linéaire en  $C_6$  à  $10$

3. Tube selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le(s) copolymère(s) d'éthylène-oléfine linéaire en  $C_4$  à  $10$  est(sont) un(des) copolymère(s) d'éthylène-octène.

4. Tube selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est injecté dessus le moule d'injection qui comprend une empreinte (5) et un noyau (4) qui comprend une partie centrale (8) dont l'extrémité supérieure libre (9) comporte des canaux d'alimentation (10) et est en appui de centrage sur l'empreinte(5) pendant la phase d'injection du tube.

5. Tube selon la revendication 4, caractérisé en ce que ladite extrémité (9) est en forme de cône rentrant et en ce que les angles  $\alpha$  entre les canaux (10) et l'axe vertical de l'empreinte(5) sont inférieurs à 90°.

6 Tube selon l'une quelconque des revendications 4 à 5 caractérisé en

ce que les largeurs cumulées des canaux (10) à leurs zones de raccord (A) avec l'embout de la tête du tube représentent au moins 15%, de préférence plus de 25%, du périmètre de cet embout.

5 7. Tube selon l'une quelconque des revendications 4 à 6 caractérisé en ce que les canaux (10) ont une largeur qui croit depuis le point d'injection (13) suivant une direction radiale centrifuge jusqu'à leurs points de raccord (A) avec l'embout de la tête du tube.

8. Tube selon l'une quelconque des revendications 4 à 7 caractérisé en ce que l'embout de la tête de distribution a une zone d'étranglement annulaire  
10 au delà de la zone de raccord (A) des canaux (10) avec l'embout de la tête du tube.

9. Tube selon l'une quelconque des revendications 4 à 8, caractérisé en ce que la partie centrale (8) du noyau du moule d'injection est mobile, et en ce que la paroi supérieure de la tête du tube est injectée après recul de la partie  
15 mobile (8) d'une distance proportionnelle à l'épaisseur de paroi voulue.

10. Tube selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'indice de fluidité du copolymère ou du mélange de copolymères d'éthylène-oléfine en  $C_4$  à  $10$  est compris entre 5 et 10 g/10 mn inclus, de préférence entre 5 et 9 g/10 mn inclus et en ce que l'épaisseur de la  
20 paroi à mi-hauteur de la jupe est située sur la courbe représentée en figure 2, en fonction de la longueur de la jupe, à + ou - 0,05 mm près,

pour obtenir un tube à souplesse améliorée.

11. Tube selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que l'indice de fluidité du copolymère ou du mélange de copolymères d'éthylène-oléfine en  $C_4$  à  $10$  est compris entre 3 et 6,5 g/10 mn inclus de  
25 préférence entre 3,5 et 6,5 g/10 mn inclus et en ce que l'épaisseur de la paroi à mi-hauteur de la jupe est: située sur la courbe représentée en figure 3, en fonction de la longueur de la jupe, à + ou - 0,05 mm près.

pour obtenir un tube à résistance à la fissuration sous contrainte  
30 améliorée, en particulier en présence de produits tensio-actifs.

12. Tube selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la densité du copolymère ou du mélange de copolymères d'éthylène-oléfine linéaire en  $C_4$  à  $10$  est comprise entre 0,880 et 0,920 g/cm<sup>3</sup>

inclus, de préférence comprise entre 0,900 et 0,920 g/cm<sup>3</sup> inclus,  
pour obtenir un tube à souplesse améliorée.

13. Tube selon la revendication 12, caractérisé en ce que la jupe a une longueur supérieure ou égale à 75mm.

5           14. Tube selon la revendication 10 ou la revendication 12, caractérisé en ce que l'indice de fluidité du copolymère ou du mélange de copolymères d'éthylène-oléfine linéaire en C<sub>4</sub> à 10 est compris entre 5 et 10 g/10 mn, de préférence compris entre 5 et 9 g/10 mn inclus et en ce que la densité du copolymère ou du mélange de copolymères d'éthylène-oléfine linéaire en C<sub>4</sub> à  
10   10 est comprise entre 0,900 et 0,920 g/cm<sup>3</sup> inclus.

15           15. Tube selon la revendication 12, caractérisé en ce que sa paroi est en un copolymère d'éthylène-octène ayant un indice de fluidité compris entre 5 et 6 g/10 mn inclus et une densité égale à 0,919 g/cm<sup>3</sup>.

16. Tube selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé  
15 en ce que la densité du copolymère ou du mélange de copolymères d'éthylène-oléfine linéaire en C<sub>4</sub> à 10 est comprise

- entre 0,925 et 0,935 g/cm<sup>3</sup> inclus pour une épaisseur de la paroi à mi-hauteur de la jupe voisine de 0,45 mm,
- entre 0,920 et 0,930 g/cm<sup>3</sup> inclus pour une épaisseur de la paroi à  
20 mi-hauteur de la jupe voisine de 0,60 mm,
- entre 0,915 et 0,925 g/cm<sup>3</sup> inclus pour une épaisseur de la paroi à mi-hauteur de la jupe voisine de 0,75 mm,

pour obtenir un tube à imperméabilité à la vapeur d'eau renforcée et à souplesse optimisée en fonction de l'épaisseur de la paroi à mi-hauteur et de la  
25 longueur de la jupe.

17. Tube selon la revendication 16, caractérisé en ce que sa paroi est en un mélange de :

- a) 33% à 67% en poids, par rapport au poids total du mélange, d'un copolymère d'éthylène-oléfine linéaire en C<sub>4</sub> à 10 ayant une densité comprise  
30 entre 0,900 et 0,920 g/cm<sup>3</sup> inclus, et,
- b) 67% à 33% en poids par rapport au poids total du mélange, d'un copolymère d'éthylène-oléfine linéaire en C<sub>4</sub> à 10 ayant une densité comprise entre 0,920 et 0,935 g/cm<sup>3</sup> inclus.

18. Tube selon la revendication 17, caractérisé en ce que sa paroi est en un mélange de :

5 a) 33% à 67% en poids, par rapport au poids total du mélange, d'un copolymère d'éthylène-octène ayant un indice de fluidité compris entre 3 et 6,5 g/10 mn inclus et une densité comprise entre 0,900 et 0,920 g/cm<sup>3</sup> inclus, et,

b) 67% à 33% en poids par rapport au poids total du mélange, d'un copolymère d'éthylène-octène ayant un indice de fluidité compris entre 3 et 6,5 g/10 mn inclus et une densité comprise entre 0,920 et 0,935 g/cm<sup>3</sup> inclus,

10 pour obtenir simultanément un tube à fissuration sous contrainte améliorée à imperméabilité à la vapeur d'eau renforcée et souplesse optimisée en fonction de l'épaisseur de la paroi à mi-hauteur et de la longueur de la jupe.

19. Tube selon la revendication 18, caractérisé en ce que sa paroi est en un mélange de :

15 a) 33% à 67% en poids, par rapport au poids total du mélange, d'un copolymère d'éthylène-octène ayant un indice de fluidité compris entre 5 et 6 g/10 mn et une densité égale à 0,919g/cm<sup>3</sup>, et,

b) 67% à 33% en poids par rapport au poids total du mélange, d'un copolymère d'éthylène-octène ayant un indice de fluidité compris entre 3 et 4 g/10 mn et une densité égale à 0,935g/cm<sup>3</sup>.

20 20. Tube selon la revendication 19, caractérisé en ce que chaque copolymère d'éthylène-octène représente 50% en poids dudit mélange.

21. Tube selon la revendication 18, caractérisé en ce que sa paroi est en un mélange de :

25 a) 33% à 67% en poids, par rapport au poids total du mélange, d'un copolymère d'éthylène-octène ayant un indice de fluidité compris entre 3 et 5 g/10 mn et une densité égale à 0,915g/cm<sup>3</sup>, et,

b) 67% à 33% en poids par rapport au poids total du mélange, d'un copolymère d'éthylène-octène ayant un indice de fluidité compris entre 3 et 4 g/10 mn et une densité égale à 0,935g/cm<sup>3</sup>.

**REVENDEICATIONS MODIFIEES**

[reçues par le Bureau international le 01 août 2001 (01.08.01);  
revendications 1-21 remplacées par les nouvelles revendications 1-21 (4 pages)]

1. Tube constitué d'une jupe et d'une tête de distribution caractérisé en ce que :

- sa paroi est en un copolymère d'éthylène-oléfine linéaire en  $C_4$  à  $10$  ou en un mélange de copolymères d'éthylène-oléfine linéaire en  $C_4$  à  $10$  ayant un indice de fluidité (MFI) mesuré selon la norme ISO 1133 compris entre 3 et 10 g/10 mn, de préférence compris entre 3,5 et 9 g/10 mn inclus et une densité comprise entre 0,880 g/cm<sup>3</sup> et 0,935 g/cm<sup>3</sup> inclus, de préférence comprise entre 0,900 et 0,930 g/cm<sup>3</sup> inclus,

- en ce que la jupe a une épaisseur de paroi à mi-hauteur comprise entre 0,30 et 1,00 mm inclus, de préférence entre 0,35 et 0,95 mm inclus et une longueur comprise entre 40 et 200 mm inclus,

et en ce que

- la jupe et la tête de distribution sont fabriquées en une seule opération d'injection dans un moule d'injection, comprenant une empreinte (5) et un noyau (4), ledit noyau comprenant une partie centrale (8) dont l'extrémité supérieure libre (9) est en appui de centrage sur l'empreinte (5) pendant la phase d'injection du tube,

ce dont il résulte que le tube est souple, résistant à la fissuration sous contrainte et imperméable à la vapeur d'eau.

2. Tube selon la revendication 1, caractérisé en ce que le mélange de copolymères d'éthylène-oléfine linéaire en  $C_4$  à  $10$  est soit un mélange de copolymères d'éthylène-oléfine linéaire en  $C_4$  à  $5$  soit un mélange de copolymères d'éthylène-oléfine linéaire en  $C_6$  à  $10$

3. Tube selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le(s) copolymère(s) d'éthylène-oléfine linéaire en  $C_4$  à  $10$  est(sont) un(des) copolymère(s) d'éthylène-octène.

4. Tube selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'extrémité supérieure libre (9) du noyau (4) comporte des canaux d'alimentation (10).

5. Tube selon la revendication 4, caractérisé en ce que ladite extrémité (9) est en forme de cône rentrant et en ce que les angles  $\alpha$  entre les canaux (10) et l'axe vertical de l'empreinte (5) sont inférieurs à 90°.

6. Tube selon l'une quelconque des revendications 4 ou 5, caractérisé en ce que les largeurs cumulées des canaux (10) à leurs zones de raccord (A) avec l'embout de la tête du tube représentent au moins 15%, de préférence plus de 25%, du périmètre de cet embout.

7. Tube selon l'une quelconque des revendications 4 à 6, caractérisé en ce que les canaux (10) ont une largeur qui croît depuis le point d'injection (13) suivant une direction radiale centrifuge jusqu'à leurs points de raccord (A) avec l'embout de la tête du tube.

8. Tube selon l'une quelconque des revendications 4 à 7, caractérisé en ce que l'embout de la tête de distribution a une zone d'étranglement annulaire au delà de la zone de raccord (A) des canaux (10) avec l'embout de la tête du tube.

9. Tube selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la partie centrale (8) du noyau du moule d'injection est mobile, et en ce que la paroi supérieure de la tête du tube est injectée après recul de la partie mobile (8) d'une distance proportionnelle à l'épaisseur de paroi voulue.

10. Tube selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'indice de fluidité du copolymère ou du mélange de copolymères d'éthylène-oléfine en  $C_4$  à  $10$  est compris entre 5 et 10 g/10 mn inclus, de préférence entre 5 et 9 g/10 mn inclus et en ce que l'épaisseur de la paroi à mi-hauteur de la jupe est située sur la courbe représentée en figure 2, en fonction de la longueur de la jupe, à + ou - 0,05 mm près,

pour obtenir un tube à souplesse améliorée.

11. Tube selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que l'indice de fluidité du copolymère ou du mélange de copolymères d'éthylène-oléfine en  $C_4$  à  $10$  est compris entre 3 et 6,5 g/10 mn inclus de préférence entre 3,5 et 6,5 g/10 mn inclus et en ce que l'épaisseur de la paroi à mi-hauteur de la jupe est: située sur la courbe représentée en figure 3, en fonction de la longueur de la jupe, à + ou - 0,05 mm près.

pour obtenir un tube à résistance à la fissuration sous contrainte améliorée, en particulier en présence de produits tensio-actifs.

12. Tube selon l'une quelconque des revendications précédentes,



caractérisé en ce que la densité du copolymère ou du mélange de copolymères d'éthylène-oléfine linéaire en  $C_4$  à  $10$  est comprise entre  $0,880$  et  $0,920$  g/cm<sup>3</sup> inclus, de préférence comprise entre  $0,900$  et  $0,920$  g/cm<sup>3</sup> inclus,

pour obtenir un tube à souplesse améliorée.

13. Tube selon la revendication 12, caractérisé en ce que la jupe a une longueur supérieure ou égale à 75mm.

14. Tube selon la revendication 10 ou la revendication 12, caractérisé en ce que l'indice de fluidité du copolymère ou du mélange de copolymères d'éthylène-oléfine linéaire en  $C_4$  à  $10$  est compris entre 5 et 10 g/10 mn, de préférence compris entre 5 et 9 g/10 mn inclus et en ce que la densité du copolymère ou du mélange de copolymères d'éthylène-oléfine linéaire en  $C_4$  à  $10$  est comprise entre  $0,900$  et  $0,920$  g/cm<sup>3</sup> inclus.

15. Tube selon la revendication 12, caractérisé en ce que sa paroi est en un copolymère d'éthylène-octène ayant un indice de fluidité compris entre 5 et 6 g/10 mn inclus et une densité égale à  $0,919$  g/cm<sup>3</sup>.

16. Tube selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que la densité du copolymère ou du mélange de copolymères d'éthylène-oléfine linéaire en  $C_4$  à  $10$  est comprise

- entre  $0,925$  et  $0,935$  g/cm<sup>3</sup> inclus pour une épaisseur de la paroi à mi-hauteur de la jupe voisine de  $0,45$  mm,
- entre  $0,920$  et  $0,930$  g/cm<sup>3</sup> inclus pour une épaisseur de la paroi à mi-hauteur de la jupe voisine de  $0,60$  mm,
- entre  $0,915$  et  $0,925$  g/cm<sup>3</sup> inclus pour une épaisseur de la paroi à mi-hauteur de la jupe voisine de  $0,75$  mm,

pour obtenir un tube à imperméabilité à la vapeur d'eau renforcée et à souplesse optimisée en fonction de l'épaisseur de la paroi à mi-hauteur et de la longueur de la jupe.

17. Tube selon la revendication 16, caractérisé en ce que sa paroi est en un mélange de :

- a) 33% à 67% en poids, par rapport au poids total du mélange, d'un copolymère d'éthylène-oléfine linéaire en  $C_4$  à  $10$  ayant une densité comprise entre  $0,900$  et  $0,920$  g/cm<sup>3</sup> inclus, et,
- b) 67% à 33% en poids par rapport au poids total du mélange, d'un

copolymère d'éthylène-oléfine linéaire en  $C_4$  à  $C_{10}$  ayant une densité comprise entre 0,920 et 0,935 g/cm<sup>3</sup> inclus.

18. Tube selon la revendication 17, caractérisé en ce que sa paroi est en un mélange de :

a) 33% à 67% en poids, par rapport au poids total du mélange, d'un copolymère d'éthylène-octène ayant un indice de fluidité compris entre 3 et 6,5 g/10 mn inclus et une densité comprise entre 0,900 et 0,920 g/cm<sup>3</sup> inclus, et,

b) 67% à 33% en poids par rapport au poids total du mélange, d'un copolymère d'éthylène-octène ayant un indice de fluidité compris entre 3 et 6,5 g/10 mn inclus et une densité comprise entre 0,920 et 0,935 g/cm<sup>3</sup> inclus,

pour obtenir simultanément un tube à fissuration sous contrainte améliorée à imperméabilité à la vapeur d'eau renforcée et souplesse optimisée en fonction de l'épaisseur de la paroi à mi-hauteur et de la longueur de la jupe.

19. Tube selon la revendication 18, caractérisé en ce que sa paroi est en un mélange de :

a) 33% à 67% en poids, par rapport au poids total du mélange, d'un copolymère d'éthylène-octène ayant un indice de fluidité compris entre 5 et 6 g/10 mn et une densité égale à 0,919g/cm<sup>3</sup>, et,

b) 67% à 33% en poids par rapport au poids total du mélange, d'un copolymère d'éthylène-octène ayant un indice de fluidité compris entre 3 et 4 g/10 mn et une densité égale à 0,935g/cm<sup>3</sup>.

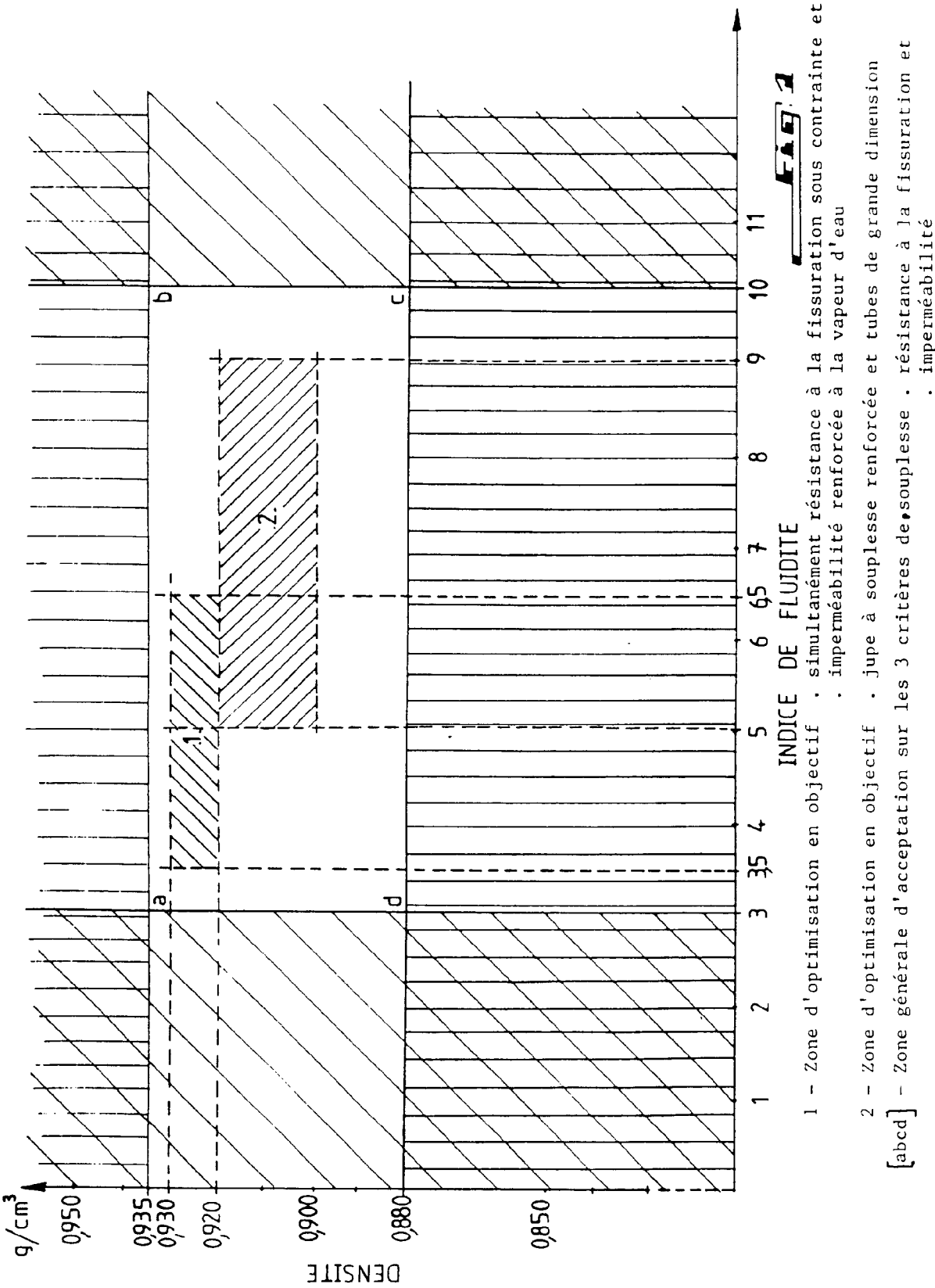
20. Tube selon la revendication 19, caractérisé en ce que chaque copolymère d'éthylène-octène représente 50% en poids dudit mélange.

21. Tube selon la revendication 18, caractérisé en ce que sa paroi est en un mélange de :

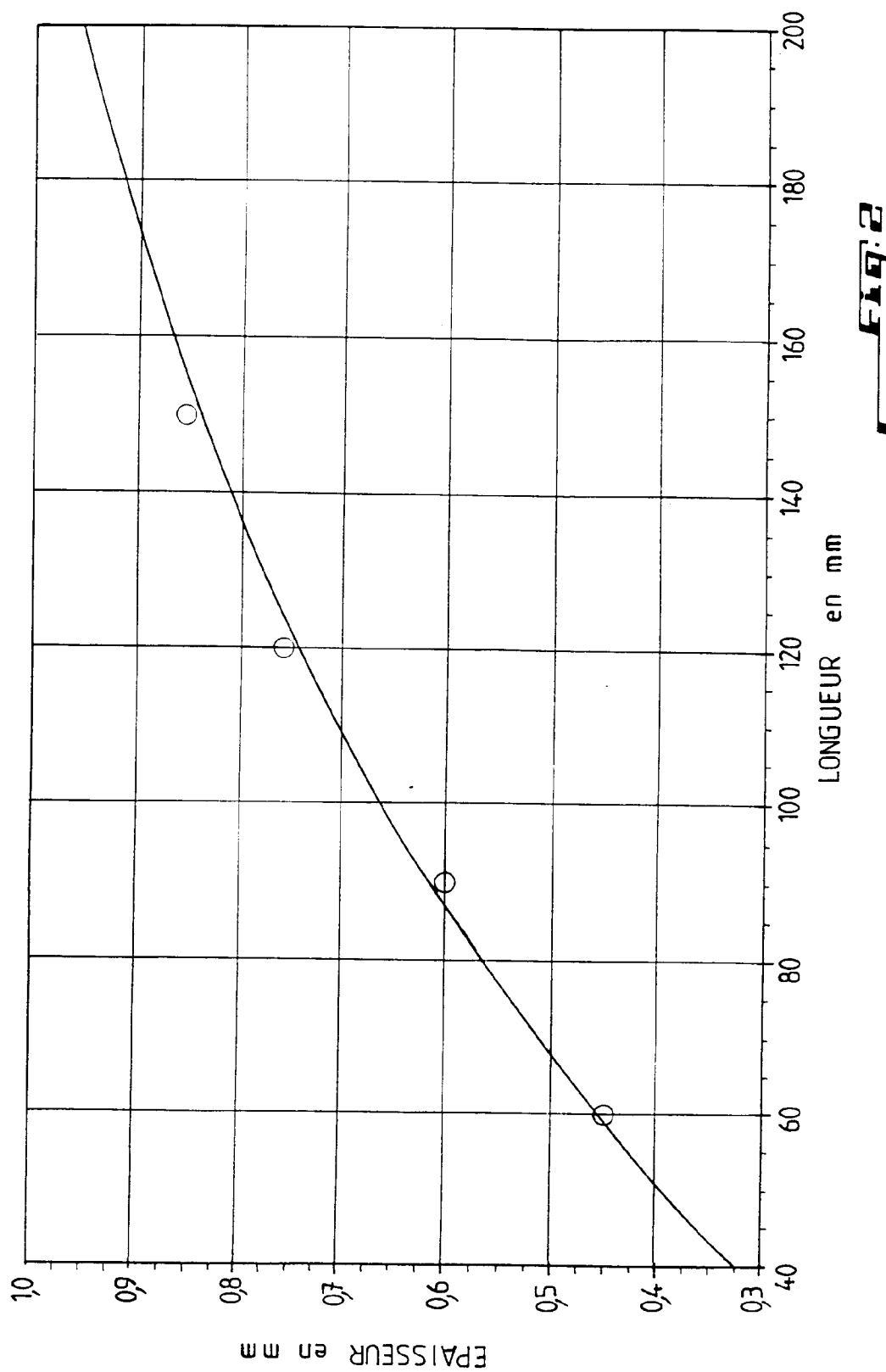
a) 33% à 67% en poids, par rapport au poids total du mélange, d'un copolymère d'éthylène-octène ayant un indice de fluidité compris entre 3 et 5 g/10 mn et une densité égale à 0,915g/cm<sup>3</sup>, et,

b) 67% à 33% en poids par rapport au poids total du mélange, d'un copolymère d'éthylène-octène ayant un indice de fluidité compris entre 3 et 4 g/10 mn et une densité égale à 0,935g/cm<sup>3</sup>.

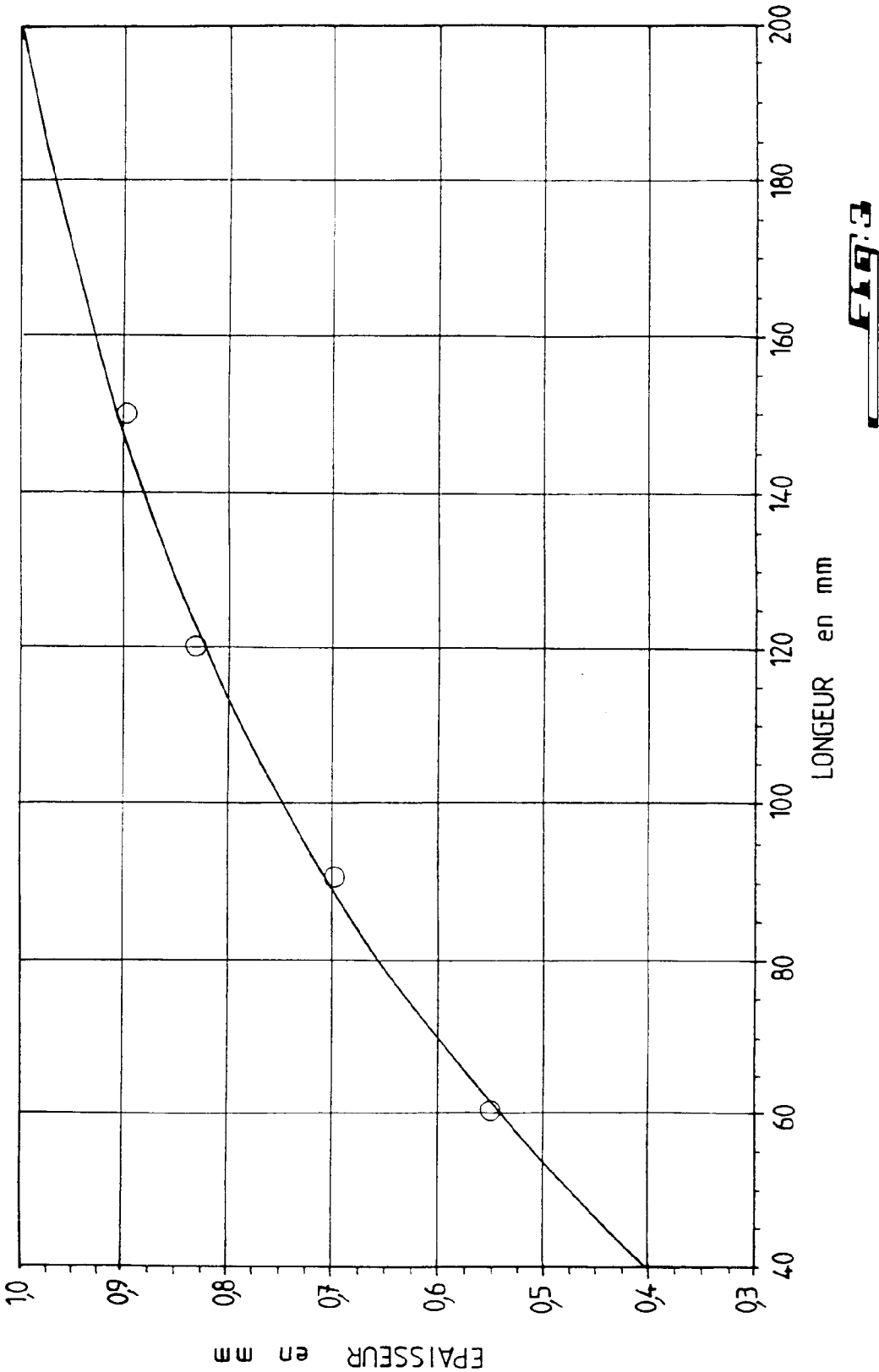
1/5



2/5



3/5



4/5

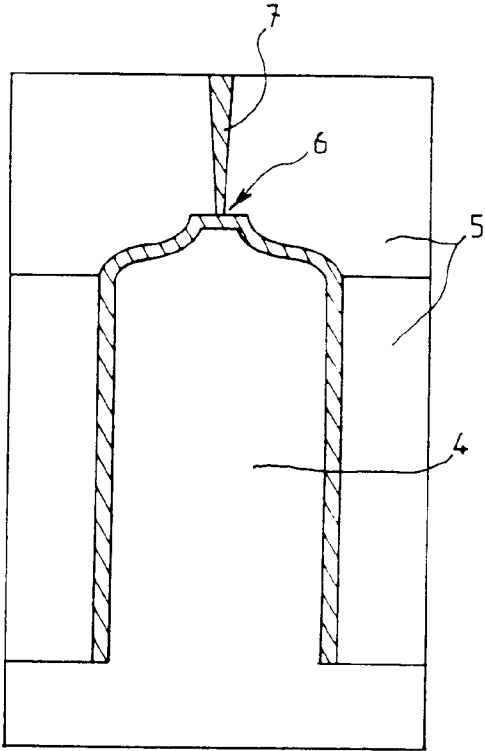


FIG. 4

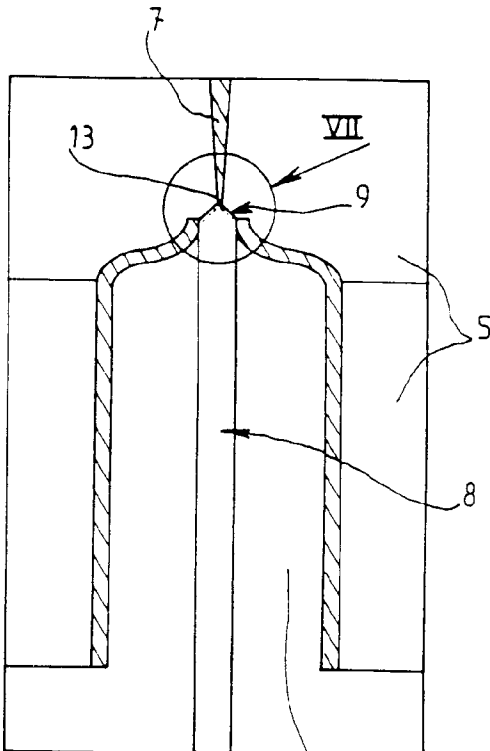


FIG. 5

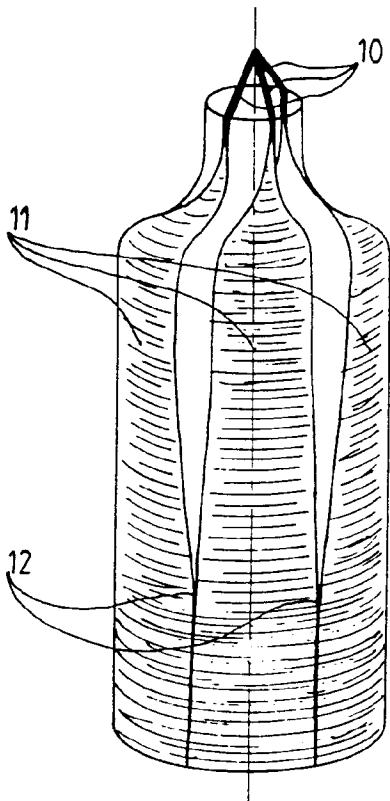


FIG. 6

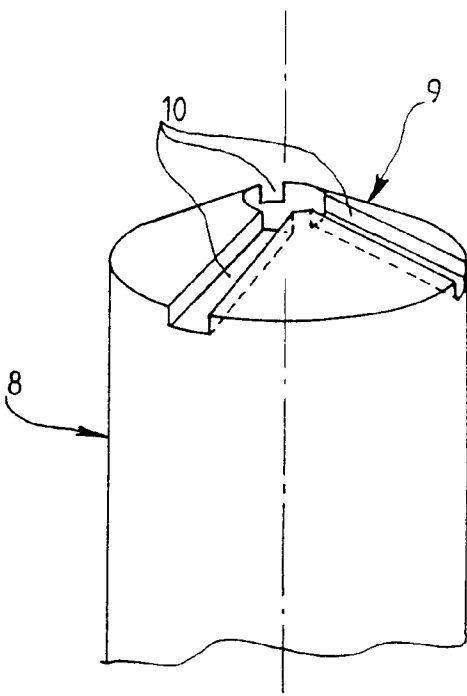
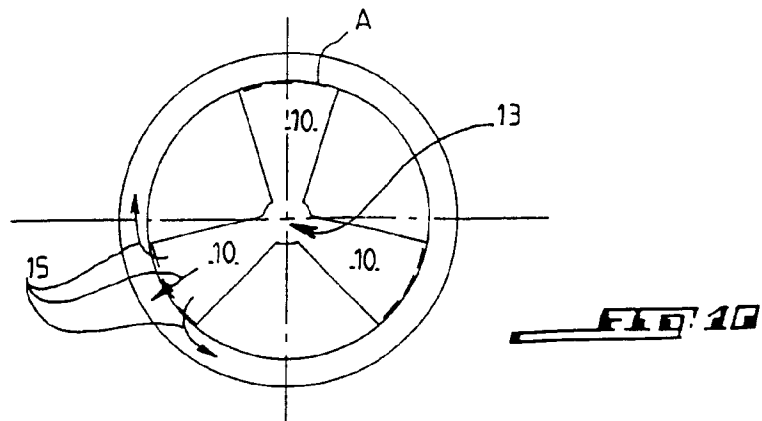
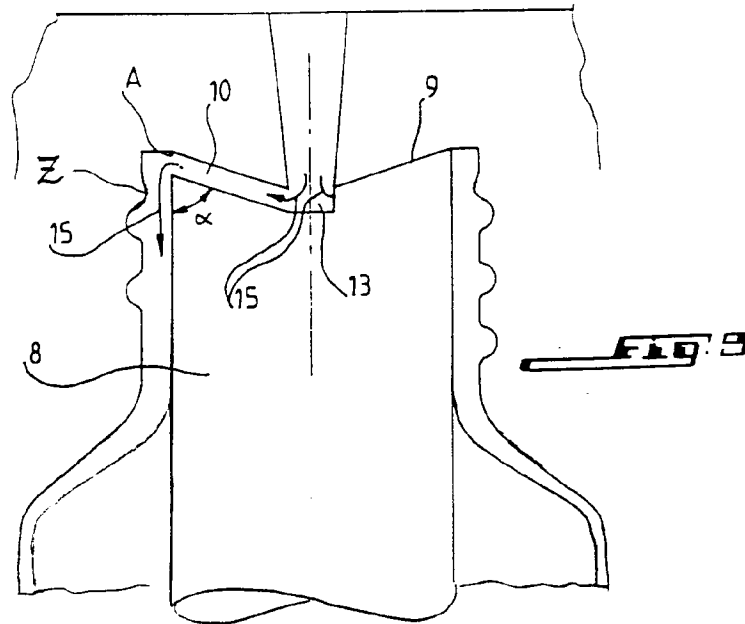
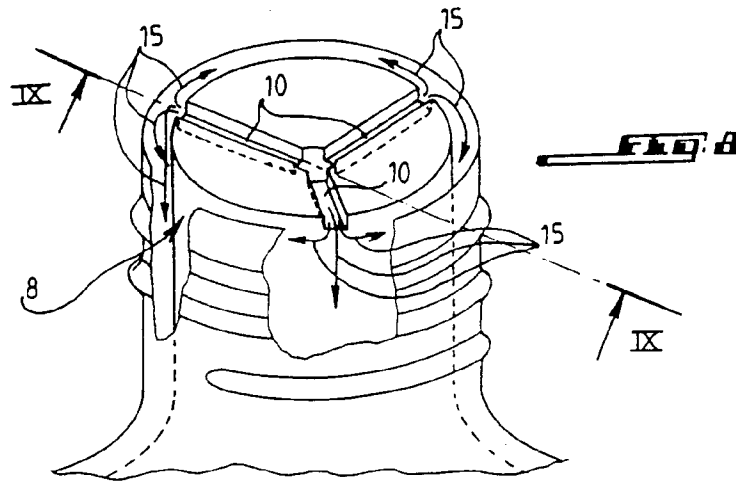


FIG. 7

5/5



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 01/00800

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B29D23/20 B29C45/36 B65D35/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B29D B65D B29C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 856 554 A (OREAL) 5 August 1998 (1998-08-05) cited in the application column 2, line 12 -column 5, line 44 claims 1-16 figures 1,2	1-3, 10-17
Y	---	4-6,8,9
Y	US 4 959 005 A (SORENSEN JENS O) 25 September 1990 (1990-09-25) column 4, line 37 -column 7, line 45 column 9, line 13 - line 18 claims 1-29 figures 1-8	4-6,8,9
A	---	1
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 May 2001

Date of mailing of the international search report

01/06/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schultz, O



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No

PCT/FR 01/00800

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 595 220 A (YOSHINO KOGYOSHO CO LTD ;MITSUI PETROCHEMICAL IND (JP)) 4 May 1994 (1994-05-04) page 3, line 1 -page 4, line 16 page 5, line 39 - line 47 page 7, line 36 - line 4 claims 1,2,4,5	1,2, 12-14
A	---	10,11, 16,17
A	US 5 174 941 A (SORENSEN JENS O) 29 December 1992 (1992-12-29) column 1, line 13 -column 2, line 36 column 4, line 18 - line 29 figures 3,4	1,4,6,8, 9
A	FR 2 764 230 A (CARNAUDMETALBOX SANTE BEAUTE) 11 December 1998 (1998-12-11) page 2, line 14 -page 4, line 35 figure 1	1,4
	-----	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intern. Patent Application No

PCT/FR 01/00800

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0856554 A	05-08-1998	FR 2759085 A US 6124008 A	07-08-1998 26-09-2000
US 4959005 A	25-09-1990	WO 9009878 A	07-09-1990
EP 0595220 A	04-05-1994	JP 6298264 A JP 6298263 A JP 6135448 A AU 664651 B AU 4919793 A CA 2109127 A DE 69311497 D DE 69311497 T KR 216638 B US 5565160 A US 5725715 A CN 1092032 A	25-10-1994 25-10-1994 17-05-1994 23-11-1995 19-05-1994 27-04-1994 17-07-1997 06-11-1997 01-09-1999 15-10-1996 10-03-1998 14-09-1994
US 5174941 A	29-12-1992	US 4867672 A AT 165552 T DE 68928658 D DE 68928658 T DE 418279 T EP 0418279 A JP 2755457 B JP 3504577 T WO 8911959 A US 5049344 A	19-09-1989 15-05-1998 04-06-1998 20-08-1998 19-09-1996 27-03-1991 20-05-1998 09-10-1991 14-12-1989 17-09-1991
FR 2764230 A	11-12-1998	NONE	

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dema: nternationale No

PCT/FR 01/00800

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 B29D23/20 B29C45/36 B65D35/08

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 B29D B65D B29C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Categorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 856 554 A (OREAL) 5 août 1998 (1998-08-05) cité dans la demande colonne 2, ligne 12 - colonne 5, ligne 44 revendications 1-16 figures 1,2	1-3, 10-17
Y	---	4-6,8,9
Y	US 4 959 005 A (SORENSEN JENS O) 25 septembre 1990 (1990-09-25) colonne 4, ligne 37 - colonne 7, ligne 45 colonne 9, ligne 13 - ligne 18 revendications 1-29 figures 1-8	4-6,8,9
A	---	1
	--- -/--	



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

## \* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*I\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

22 mai 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

01/06/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale:  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Schultz, O

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 595 220 A (YOSHINO KOGYOSHO CO LTD ;MITSUI PETROCHEMICAL IND (JP)) 4 mai 1994 (1994-05-04) page 3, ligne 1 -page 4, ligne 16 page 5, ligne 39 - ligne 47 page 7, ligne 36 - ligne 4 revendications 1,2,4,5	1,2, 12-14
A	-----	10,11, 16,17
A	US 5 174 941 A (SORENSEN JENS O) 29 décembre 1992 (1992-12-29) colonne 1, ligne 13 -colonne 2, ligne 36 colonne 4, ligne 18 - ligne 29 figures 3,4	1,4,6,8, 9
A	----- FR 2 764 230 A (CARNAUDMETALBOX SANTE BEAUTE) 11 décembre 1998 (1998-12-11) page 2, ligne 14 -page 4, ligne 35 figure 1 -----	1,4

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 01/00800

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0856554 A	05-08-1998	FR 2759085 A US 6124008 A	07-08-1998 26-09-2000
US 4959005 A	25-09-1990	WO 9009878 A	07-09-1990
EP 0595220 A	04-05-1994	JP 6298264 A JP 6298263 A JP 6135448 A AU 664651 B AU 4919793 A CA 2109127 A DE 69311497 D DE 69311497 T KR 216638 B US 5565160 A US 5725715 A CN 1092032 A	25-10-1994 25-10-1994 17-05-1994 23-11-1995 19-05-1994 27-04-1994 17-07-1997 06-11-1997 01-09-1999 15-10-1996 10-03-1998 14-09-1994
US 5174941 A	29-12-1992	US 4867672 A AT 165552 T DE 68928658 D DE 68928658 T DE 418279 T EP 0418279 A JP 2755457 B JP 3504577 T WO 8911959 A US 5049344 A	19-09-1989 15-05-1998 04-06-1998 20-08-1998 19-09-1996 27-03-1991 20-05-1998 09-10-1991 14-12-1989 17-09-1991
FR 2764230 A	11-12-1998	AUCUN	